

522-34

AU 151

42410

DT 3415033

OCT 1944

84-257885/42 A60 E14 G06 V04 (A89) HITA 21.04.83
 HITACHI LTD (HITB) *DE 3415-033-A
 21.04.83-JP-070726 (11.10.84) C03c-01/70 C03f-C/26 C07c-117
 C08f-02/48 C08f-116/36 C08f-126/02
 New 4'-azido-benzal-2-methoxy-acetophenone - used for
 photocure of polymer in photographic, printing or electronics
 industry

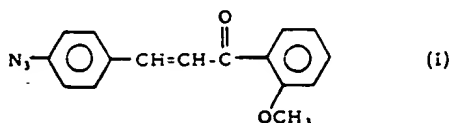
C84-109012

Full Patentees: Hitachi Chemical Co.Ltd.;

Hitachi Ltd.

CLAIMED AS NEW

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenone of formula (I)

USE/ADVANTAGE

(I) is used as photosensitive compsns. useful in the
 photographic, printing and electronics industries, causing
 photocure of polymers soluble in aq. alkaline solns. It is
 much more soluble than the corresp. 4-methoxy cpd.

A(8-C9, 8-D3, 12-E7, 12-L2B, 12-W7C) E(10-A6) G(5-A, 6-D5, 6-
 D6, 6-F3D) N(1-A1)

188

PRODUCTION

(I) is prepd. by reacting p-azidobenzaldehyde (II) with
 2-methoxyacetophenone (III), using an alkaline catalyst (e.g.
 NaOH or KOH).

The reaction can be carried out in a solvent (water or
 alcohols, e.g. MeOH and EtOH) in which the alkaline cpd. is
 soluble and the reaction temp. pref. is in the 0-40°C range.

PREFERRED COMPOSITION

The photosensitive compsn. contains (I) and a polymer,
 which is soluble in aq. alkaline soln. but becomes insol. as
 a result of photocure with (I).

The polymer contains OH and/or COOH gps. and has an
 Mn of 500 or more.

Suitable polymers include novolak and polyhydroxy-
 styrene resins and (meth)acrylic (co)polymers. (I) is used
 in an amt. of 5-100 wt.% w.r.t. the polymer.

The compsn. may also contain an organic solvent.

EXAMPLE

A mixt. of 15g. (III) (99% pure), 15g. (II), 50g. 10% aq.
 NaOH soln. and 50g. MeOH was stirred for 24 h under

DE3415033-A*

© 1984 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

yellow light at 25°C. The crystals formed were filtered, washed with water, dried and recrystallised from EtOH. The (I) obtd. was 99% pure and practically free from isomers with the methoxy substit. in other positions.

(I) was obtd. in the form of yellow crystals with a max. absorption in the UV spectrum at 330 nm (in EtOH) and m.pt. of 90°C.

The relative solubility at 15°C of (A) (I), (B) the 4-methoxy or (C) the 3-methoxy isomer in cyclohexanone was (A) 3, (B) 1, (C) 0.5; in 'Ethylcellosolve acetate' (RTM) (A) 2.8, (B) 1, (C) 0.54; and in isoamyl acetate (A) 2.8, (B) 1, (C) 0.3. (20pp016WADwgNo0/0).

DE3415033-A

© 1984 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**
①① **DE 34 15 033 A 1**

②① Aktenzeichen: P 34 15 033.1
②② Anmeldetag: 19. 4. 84
②③ Offenlegungstag: 11. 10. 84

⑤① Int. Cl. 3:
C07 C 117/00

C 08 F 2/48
C 08 F 116/36
C 08 F 126/02
G 03 C 1/70
G 03 F 7/26

DE 34 15 033 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
20.04.83 JP P69450-83 21.04.83 JP P70726-83

⑦① Anmelder:
Hitachi Chemical Co., Ltd.; Hitachi, Ltd.,
Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,
8000 München

⑦② Erfinder:
Koibuchi, Shigeru; Isobe, Asao, Hitachi, JP; Makino,
Daisuke, Mito, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, Verfahren zu seiner Herstellung und es enthaltende,
photoempfindliche Masse

Es wird 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon beschrieben, das eine sehr gute, photoempfindliche Verbindung ist und eine photoempfindliche Masse zusammen mit einem in wäßriger, alkalischer Lösung löslichen Polymeren, das in der wäßrigen, alkalischen Lösung durch photochemische Härtung mit 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon insolubiliert werden kann, und gegebenenfalls zusammen mit einem organischen Lösungsmittel ergibt. Diese Masse zeigt eine sehr geringe Viskositätsänderung im Verlauf der Zeit.

3415033 A 1

3415033

KRAUS WEISERT & PARTNER

PATENTANWÄLTE

UND ZUGELASSENE VERTRETER VOR DEM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

DR. WALTER KRAUS DIPLOM-CHEMIKER · DR.-ING. DIPL.-ING. ANNEKÄTE WEISERT · DIPL.-PHYS. JOHANNES SPIES

IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077

TELEGRAMM KRAUSPATENT · TELEX 5-212156 kpat d · TELEFAX (089) 7918233

4426 AW/My

HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD., Tokyo, Japan

und

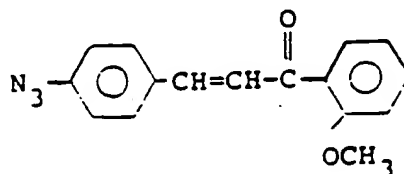
HITACHI, LTD., Tokyo, Japan

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, Verfahren zu seiner
Herstellung und es enthaltende, photoempfindliche Masse

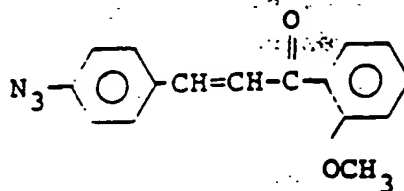
P a t e n t a n s p r ü c h e

(1.)

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel

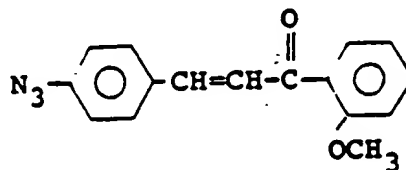


- 1 2. Verfahren zur Herstellung von 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel



- 10 dadurch gekennzeichnet, daß man p-Azidobenzaldehyd mit 2-Methoxyacetophenon unter Verwendung einer alkalischen Verbindung als Katalysator umsetzt.

3. Photoempfindliche Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie
15 (a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel



und

- 25 (b) ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres, welches durch photochemisches Härten mit der Komponente (a) in wäßriger, alkalischer Lösung unlöslich gemacht werden kann, umfaßt.

- 30 4. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymeres ein Polymeres mit Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen und einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 500 oder mehr ist.

3415033

3

1 5. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Poly-
mere ein Novolakharz, ein Polyhydroxystyrolharz, ein
acrylisches Polymeres oder Copolymeres oder ein meth-
5 acrylisches Polymeres oder Copolymeres ist.

6. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil der Komponente (a) 5 bis 100 Gew.%, be-
zogen auf das Gewicht der Komponente (b), beträgt.

10

7. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich ein organisches Lösungsmittel ent-
hält.

15 8. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich ein anorganisches Lösungsmittel ent-
hält.

20

25

30

35

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

3410000

4

- 1 Die Erfindung betrifft 4'-Azidobenzal-2-methoxyaceto-
phenon, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine
photoempfindliche Masse, die es enthält und die in der
photographischen Industrie, der Druckindustrie, der elek-
5 tronischen Industrie, usw. verwendet werden kann. In der
vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck "Masse" syn-
onym mit "Zusammensetzung" oder "Mittel" verwendet.

- Es ist bekannt, daß Azidverbindungen als photoempfindli-
10 che Materialien verwendet werden können und daß als film-
bildende Polymer Polymere, die in alkalischer Lösung lös-
lich sind, eingesetzt werden können. Derartige Verbin-
dungen werden in den JA-OSen 22082/70, 26048/69, 34902/
78 und 4481/74 beschrieben. Werden photoempfindliche
15 Massen bei verschiedenen Zwecken in der photographischen
Industrie, der Druck- oder Elektronik- und anderen In-
dustrien verwendet, ist es erwünscht, daß die in den
Massen verwendeten Azidverbindungen in dem zu verwenden-
den Lösungsmittel sehr löslich sind. Damit die Azidver-
20 bindungen in den Lösungsmitteln besser löslich sind, hat
man verschiedene Verfahren angewandt. Beispielsweise
wird eine photoempfindliche Masse, die 4'-Azidobenzal-
4-methoxyacetophenon und ein Alkali-lösliches Polymeres
enthält, in der obigen JA-OS 34902/78 beschrieben. Je-
25 doch kann 4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon nicht als
ausreichend löslich in Lösungsmitteln angesehen werden,
vermutlich wegen der als Substituent in der 4-Stellung
vorhandenen Methoxygruppe.

- 30 Andererseits gibt es hinsichtlich der Qualität für photo-
empfindliche Massen auf dem Gebiet der Präzisionsinstru-
mente, wie auf elektronischem Gebiet, sehr strenge Vor-
schriften. Beispielsweise muß das Problem, daß sich die
Viskosität der Masse im Verlauf der Zeit ändert, gelöst
35 werden, da Viskositätsänderungen bei der Erzeugern von
Halbleitern oder dergl. Schwierigkeiten ergeben.

3415033

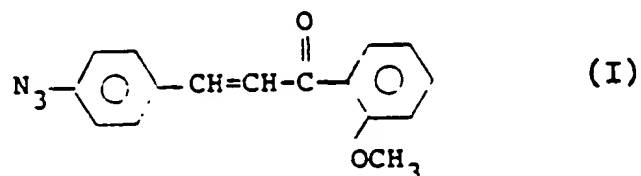
5

1 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,
eine Azidverbindung zur Verfügung zu stellen, die in
einem Lösungsmittel sehr gut löslich ist und die als
photoempfindliche Verbindung des Negativ-Typs wirkt
5 und zusammen mit einem photoempfindlichen Polymeren eine
Masse ergibt, welche im Verlauf der Zeit nur eine sehr
geringe Viskositätsänderung erleidet. Erfindungsgemäß
soll weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer sol-
chen Verbindung zur Verfügung gestellt werden.

10 Erfindungsgemäß soll eine photoempfindliche Masse zur Ver-
fügung gestellt werden, welche eine photoempfindliche
Verbindung enthält, die
eine sehr verbesserte Löslichkeit in einem Lösungsmittel
aufweist, und die ein Polymeres enthält, welches in
15 wässriger, alkalischer Lösung löslich ist, aber in der
alkalischen, wässrigen Lösung durch photochemische Härtung
mit der photoempfindlichen Verbindung insolubilisiert
bzw. unlöslich gemacht werden kann, wobei die photo-
empfindliche Masse insbesondere im Verlauf der Zeit eine
20 wesentliche Verbesserung bei ihrer Viskositätsänderung
besitzen soll.

Gegenstand der Erfindung ist 4'-Azidobenzal-2-methoxy-
acetophenon der Formel

25



30

, und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

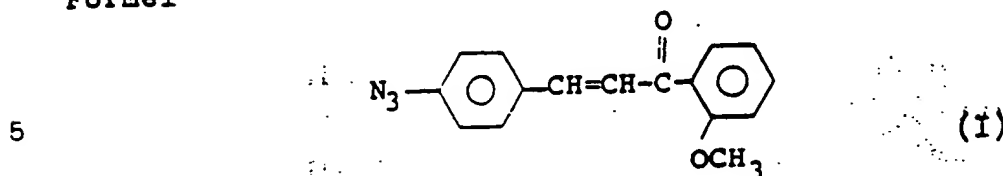
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine photoempfind-
liche Masse, welche

35

3415055

6

1 (a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der
Formel



und

(b) ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres enthält, welches in der wäßrigen, alkalischen Lösung durch photochemische Härtung mit der Komponente (a) insolubilisiert werden kann.

In den beigefügten Zeichnungen wird die Erfindung näher erläutert; es zeigen:

15 Fig. 1 die molekularen Ionenpeaks in einem Massenspektrum der erfindungsgemäßen Azidverbindung;

Fig. 2 und 3 IR- und NMR-Spektren für die erfindungsgemäße Azidverbindung; und

20 Fig. 4 und 5 NMR-Spektren für zwei analoge Verbindungen.

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon kann durch Umsetzung von p-Azidobenzaldehyd mit 2-Methoxyacetophenon in Anwesenheit einer alkalischen Verbindung als Katalysator hergestellt werden. Bevorzugt werden diese Reaktions-
25 teilnehmer in fast äquimolaren Mengen verwendet. Geeignete, alkalische Verbindungen für den Katalysator sind die Hydroxide von Alkalimetallen, z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, usw.

30

Die obige Reaktion erfolgt in einem Lösungsmittel, das die alkalische Verbindung lösen kann. Beispiele von Lösungsmitteln sind Wasser und Alkohole, wie Methanol und Ethanol. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt, ob-
35 gleich sie nicht besonders beschränkt ist, im Bereich

3415033

7

- 1 von 0 bis 40°C wegen der Stabilität des Produktes und der Reaktionsgeschwindigkeit.

- 5 Weiterhin wird die Synthese bevorzugt in gelbem Licht durchgeführt, da 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel (I) eine photoempfindliche Verbindung ist.

- 10 Das so hergestellte 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon kann zur Herstellung einer photoempfindlichen Masse zusammen mit einem in einer wäßrigen, alkalischen Lösung löslichen Polymeren, das in einer wäßrigen, alkalischen Lösung durch photochemische Härtung mit dieser Azidverbindung insolubilisiert wird, einem Lösungsmittel und ähnlichen Zusatzstoffen verwendet werden.

- 15 Das in der wäßrigen, alkalischen Lösung lösliche Polymere ist ein Hochpolymeres mit Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispiele hierfür sind Novolakharze, Polyhydroxystyrolharze, Acryl- und Methacrylpolymeren. Diese können in Form von Homo- oder Co-Kondensaten oder Homopolymerisaten oder Copolymerisaten verwendet werden. Diese können weiterhin allein oder als Gemische von ihnen verwendet werden.

- 25 Diese Harze sind im Handel erhältlich. Beispielsweise sind Beispiele für Novolakharze Phenolnovolakharz, Cresolnovolakharz, Phenol-Cresolnovolakharz, usw.; Beispiele für Polyhydroxystyrolharze sind Poly-(p-vinylphenol) und bromiertes Poly-(p-vinylphenol), usw.;
- 30 Acryl- oder Methacrylpolymeren sind z.B. ein Homopolymeres von Acrylsäure oder Methacrylsäure, Copolymeren von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern und Copolymeren von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Styrol.

1 Das in einer wäßrigen, alkalischen Lösung lösliche Poly-
mere sollte einen Film nach Entfernung des Lösungsmit-
tels bilden und daher ein zahlendurchschnittliches Mole-
kulargewicht von vorzugsweise mindestens 500 und bevor-
5 zugter von 1000 oder mehr wegen der Wärmebeständigkeit
der entstehenden, photoempfindlichen Masse aufweisen.

Dieses in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymere
wird in einer alkalischen, wäßrigen Lösung durch photo-
10 chemisches Härten, das gemäß einem an sich bekannten
Verfahren unter Verwendung einer Quecksilberlampe oder
einer ähnlichen Lichtquelle durchgeführt werden kann,
insolubilisiert. Durch dieses Härten wird das in wäßri-
ger, alkalischer Lösung lösliche Polymere darin unlöslich
15 und somit damit entwickelbar.

Die Entwicklung erfolgt unter Verwendung beispielsweise
einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid
oder Tetramethylammoniumhydroxid in einer Konzentration
20 von bis zu 5 Gew.%.
08

Die erfindungsgemäße, photoempfindliche Masse kann weiter-
hin ein organisches Lösungsmittel enthalten. Die photo-
empfindliche Masse kann auf die Oberfläche eines Sub-
25 strats, welches beispielsweise aus Silicium, Aluminium
oder einem ähnlichen Material hergestellt worden ist, in
Form einer in einem organischen Lösungsmittel gelösten
Lösung aufgetragen werden. Als organisches Lösungsmittel
kann man Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methyl-
30 isobutylketon, Cyclohexanon, etc.; Cellosolve, z.B. Me-
thylcellosolve, Methylcellosolveacetat, Ethylcellosolve-
acetat, etc.; sowie Ester, z.B. Ethylacetat, Butylacetat,
Isoamylacetat, usw., verwenden. Diese Lösungsmittel kön-
nen allein oder als Gemisch eingesetzt werden.

3415033

9

- 1 Ein geeignetes Mischverhältnis von (a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon zu (b) dem in wäßriger, alkalischer Lösung löslichen Polymeren beträgt bevorzugt 5:100 bis 100:100 und mehr bevorzugt 10:100 bis 50:100 (ausgedrückt durch das Gewicht). Der Gehalt an organischem Lösungsmittel in der photoempfindlichen Masse beträgt bevorzugt 100 bis 2000 Gew.Teile/100 Gew.Teile der Komponenten (a) und (b).
- 10 Wenn eine photoempfindliche Masse, die eine bekannte, photoempfindliche Verbindung, z.B.-4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon oder 4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon, und das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymere enthält, in Lösung bei 20°C stengelassen wird, findet eine allmähliche Erhöhung in der Viskosität nach etwa 3 Monaten und eine Erhöhung von 10% oder mehr in der Viskosität nach 6 Monaten oder länger statt. Obgleich die genauen, erlaubten Werte für die Erhöhung der Viskosität nicht klar sind, gilt je geringer die Erhöhung in der Viskosität ist, umso besser ist es. Die
- 20 erfindungsgemäße, photoempfindliche Masse zeigt eine wesentlich kleinere Änderung in der Viskosität im Verlauf der Zeit, verglichen mit bekannten Massen, die die oben erwähnte, photoempfindliche Verbindung und ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres enthalten.
- 25

Die erfindungsgemäße, photoempfindliche Masse kann weiterhin eine oder mehrere bekannte Hilfskomponenten in Abhängigkeit von ihrem Anwendungszweck enthalten. Solche

30 zusätzlichen Hilfskomponenten sind beispielsweise ein thermischer Polymerisationsinhibitor für die Sicherstellung der Lagerungsstabilität, ein Inhibitor zur Verhinderung der Lichthofbildung, bedingt durch die Lichtreflexion von dem Substrat, ein Verbesserer für die Ad-

35

3415033

10

- 1 häsion, um die Adhäsion an das Substrat zu verbessern,
etc.

- Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. In den
5 Beispielen sind alle Teile und Prozentgehalt, sofern
nicht anders angegeben, durch das Gewicht ausgedrückt.

B e i s p i e l 1

Synthese von 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon

- 10 In einen 500-ml-Kolben gibt man 15 g 2-Methoxyaceto-
phenon (hergestellt von Aldrich Co.; 99%ige Reinheit),
15 g p-Azidobenzaldehyd (hergestellt von Kanto Chemical
Co., Ltd.), 50 g 10%ige wäßrige NaOH-Lösung und 50 g
Methanol. Die Mischung wird 24 h unter Gelblucht bei
15 25°C gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung werden die
abgeschiedenen Kristalle filtriert, mit Wasser gewaschen,
getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

- 20 Das verwendete 2-Methoxyacetophenon besitzt eine Reinheit
von 99% und enthält praktische keine Isomeren, die sich
in der Stellung des Methoxy-Substituenten unterscheiden.
Es ist sicher, daß die Stellung des Methoxy-Substituen-
ten in dem 2-Methoxyacetophenon während der Synthese in
der wäßrigen, alkalischen Lösung sich nicht ändert.

- 25 Das so erhaltene 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon wird
durch die folgenden Analysen identifiziert.

(A) Massenspektrometrie (200°C, 50 eV), $m/e = 279$.

- 30 In Fig. 1 ist ein Beispiel des Spektrums dargestellt.

(B) IR-Spektrometrie (KBr-Verfahren)

- In Fig. 2 ist ein Beispiel des Spektrums dargestellt. Ei-
ne starke Absorption, bedingt durch die Azidogruppe ($-N_3$),
35 wird bei 2100 cm^{-1} festgestellt.

3415033

11

- 1 (C) NMR-Spektrometrie (^1H -NMR)
 Fig. 3 zeigt ein Beispiel des Spektrums. Zusätzlich
 sind die Spektren der 3-Methoxy- und 4-Methoxy-Isomeren
 in Fig. 4 bzw. 5 dargestellt.

5 Aus Fig. 3 werden $-\text{OCH}_3$ und  identifiziert, d.h.

die Anwesenheit der 2-Methoxygruppe wird durch Vergleich
 der Fig. 3 mit den Fig. 4 und 5, die Vergleichsbeispiele
 10 zeigen, sichergestellt. Das Spektrum zwischen 6,8 ppm
 und 8,1 ppm unterscheidet sich in Abhängigkeit von der
 Stellung des Methoxy-Substituenten.

- (D) Kristallfarbe: gelb
 15 (E) Maximale Absorption in dem UV-Spektrum: 330 nm (in
 Ethanol)
 (F) Schmelzpunkt: 90°C .

Die Löslichkeit bei 15°C des in Beispiel 1 synthetisier-
 20 ten 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons wird derjeni-
 gen der Isomeren verglichen. Die Ergebnisse sind in Ta-
 belle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Photoempfindliche Verbindung	Löslichkeit bei 15°C in		
	CH	ECA	IA
25 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon	3	2,8	2,8
4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon	1	1	1
30 4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon	0,5	0,04	0,3

CH = Cyclohexanon

ECA = Ethylcellosolve-acetat

IA = Isoamylacetat

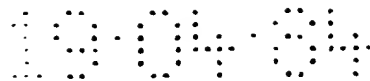
- 1 Die in Tabelle 1 dargestellten Löslichkeiten sind relative Werte, wenn die Löslichkeit von 4-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon als 1 definiert wird.

5 Beispiel 2

- Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von 1 Teil 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, synthetisiert in Beispiel 1, und 5 Teilen Poly-(p-vinylphenol) (hergestellt von Maruzen Oil Co., Ltd.) in 25 Teilen Cyclohexanon hergestellt. Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min auf einer Aluminiumplatte durch Spinnen aufgetragen und unter Bildung eines photoempfindlichen Überzugs mit einer Dicke von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ getrocknet.
- 15 Das so beschichtete Substrat wird 10 sec Licht mit einer Intensität von 10 mW/cm^2 (bestimmt auf einem Strahl mit einer Wellenlänge von 365 nm) unter Verwendung einer 250 W Quecksilberlampe unterworfen. Der belichtete Überzug wird in eine 1%ige wäßrige Tetramethylammonium-
- 20 hydroxid-Lösung 5 min bei 20°C eingetaucht, aber der Überzug löst sich nicht. Falls er dem Licht nicht ausgesetzt ist, löst sich der gleiche photoempfindliche Überzug innerhalb 1 bis 2 sec in der oben erwähnten Entwicklungslösung. Somit konnte bewiesen werden, daß die er-
- 25 haltene Masse als photoempfindliche Masse gut geeignet ist.

Beispiel 3

- Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von 1 Teil des in Beispiel 1 hergestellten 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons und 4 Teilen eines Cresolnovolakharzes (PSF-2807, Handelsbezeichnung; hergestellt von Gun-ei Kagaku K.K.) in 25 Teilen Ethylcellosolveacetat hergestellt. Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min durch
- 35 Spinnen auf ein Silikonplättchen aufgetragen und unter



- 1 Bildung eines $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken, photoempfindlichen Überzugs-
getrocknet.

Der photoempfindliche Überzug wird 3 sec mit Licht durch
5 eine Chrommaske unter Verwendung der gleichen Quecksil-
berlampe, wie sie in Beispiel 2 verwendet wurde, belich-
tet. Der Überzug wird dann mit einer 2%igen wäßrigen
Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung zur Auflösung und
Entfernung der nichtbelichteten Teile des Überzugs be-
10 handelt, und man erhält so ein Muster aus parallelen Li-
nien mit jeweils einer Breite von $2\text{ }\mu\text{m}$ und einem Abstand
von $2\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 4

- 15 Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von
1 Teil des in Beispiel 1 synthetisierten 4'-Azidobenzal-
2-methoxyacetophenons und 4 Teilen eines 3:7 (molares
Verhältnis) Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Copolymeren
in 40 Teilen Methylcellosolveacetat hergestellt.

20 Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min durch Spinnbeschich-
ten auf ein Silikonplättchen aufgetragen und unter Bil-
dung eines $1,5\text{ }\mu\text{m}$ dicken, photoempfindlichen Überzugs
getrocknet.

- 25 Der photoempfindliche Überzug wird 5 sec Licht durch ei-
ne Chrommaske unter Verwendung der in Beispiel 2 einge-
setzten Quecksilberlampe belichtet. Der Überzug wird
dann mit einer 2%igen wäßrigen Tetramethylammonium-
30 hydroxid-Lösung zur Auflösung und Entfernung nichtbe-
lichteter Teile des Überzugs behandelt. Man erhält so
ein Muster aus parallelen Linien mit jeweils einer Brei-
te von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ und einem Abstand von $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

1 Vergleichsbeispiel 1

Zum Vergleich werden die Viskositätsänderungen im Verlauf der Zeit für die photoempfindliche Masse von Beispiel 2 und für jene bestimmt, die hergestellt werden, indem man das Verfahren von Beispiel 2 wiederholt, jedoch jeweils zwei Isomere, die sich in der Methoxy-Stellung unterscheiden, anstelle des 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10

Tabelle 2

Photoempfindliche Verbindung	Viskositätsänderung nach einmonatiger Lagerung bei 40°C (%)
4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon	5
15 4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon	15
4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon	10

Bedingungen für die Messung der Viskositätsänderung:
 Jede Probe wird 1 Monat bei 40°C in einem Behälter gelagert, der aus einem Material besteht, welches Strahlen mit einer Wellenlänge von 500nm oder weniger schneiden kann. Die gefundene Viskositätsänderung wurde mit der einer Probe verglichen, die 1 Monat bei 20°C in dem gleichen Behälter, wie oben, gelagert wurde.

25

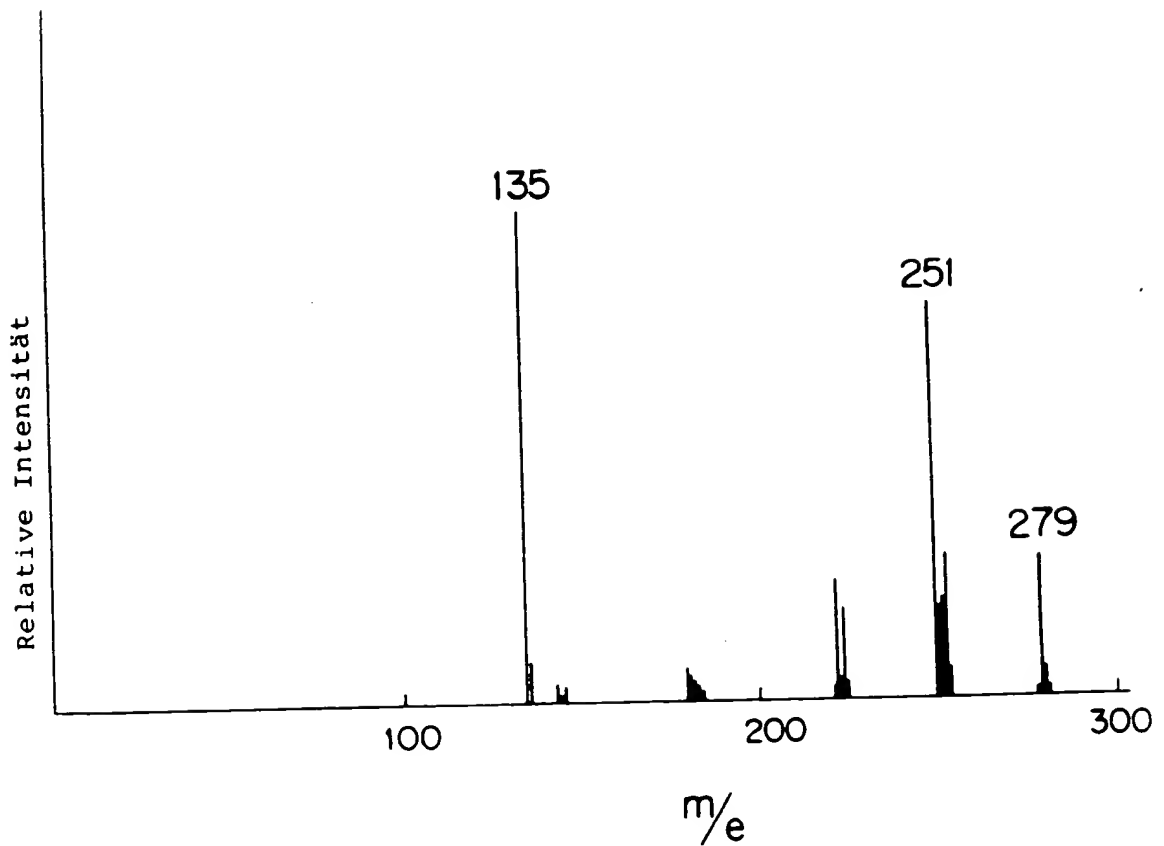
Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß das erfindungsgemäße 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon in organischen Lösungsmitteln löslicher ist als bekannte Azidverbindungen des Negativ-Typs und eine photoempfindliche Masse ergibt, die die halbe oder weniger Viskositätsänderung im Verlauf der Zeit aufweist als die aus den bekannten Azidverbindungen hergestellten, photoempfindlichen Massen.

10 00 00

Nummer: 34 15 033
Int. Cl.³: C 07 C 117/00
Anmeldetag: 19. April 1984
Offenlegungstag: 11. Oktober 1984

. 19 .

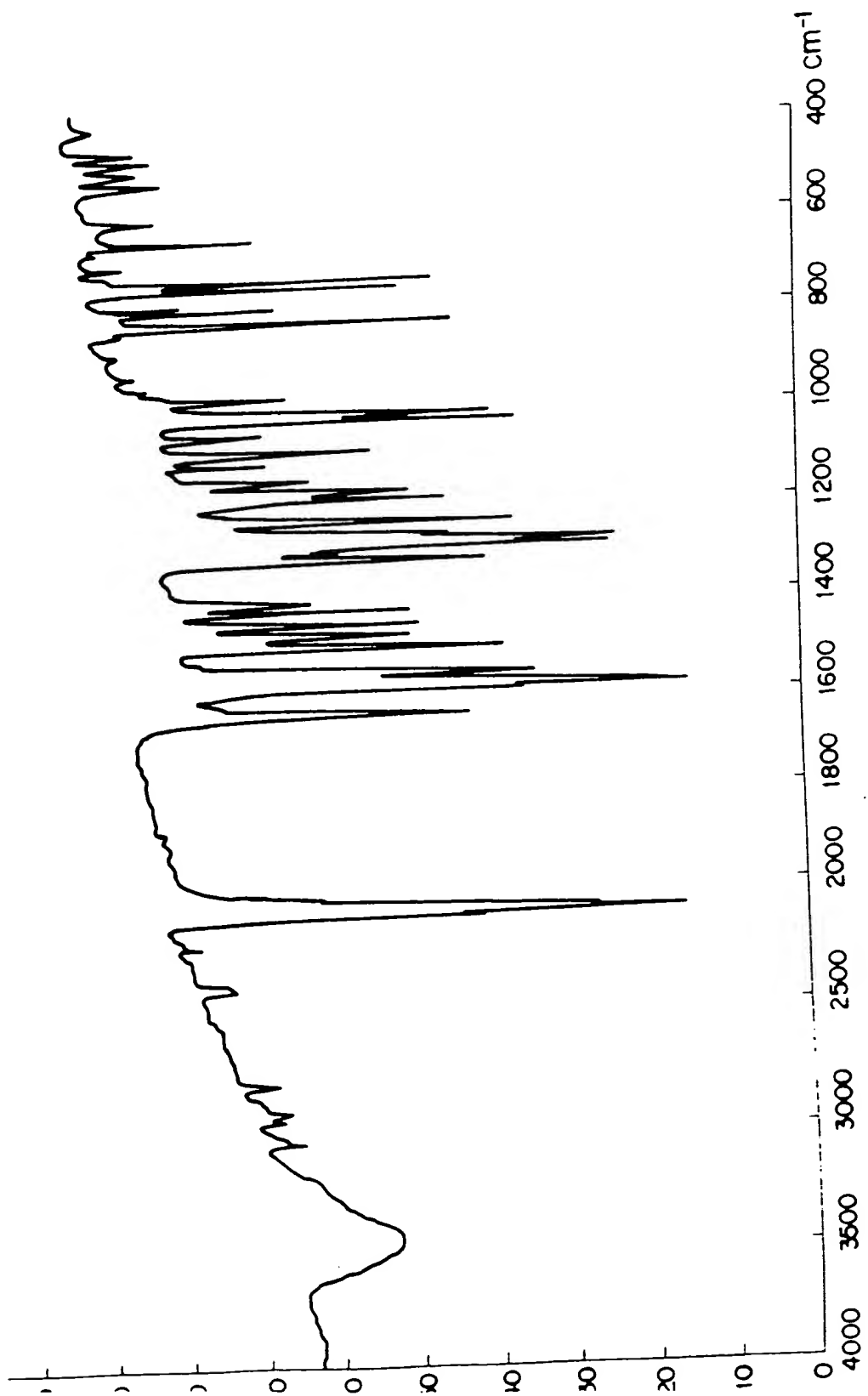
FIG. 1



3415033

.15.

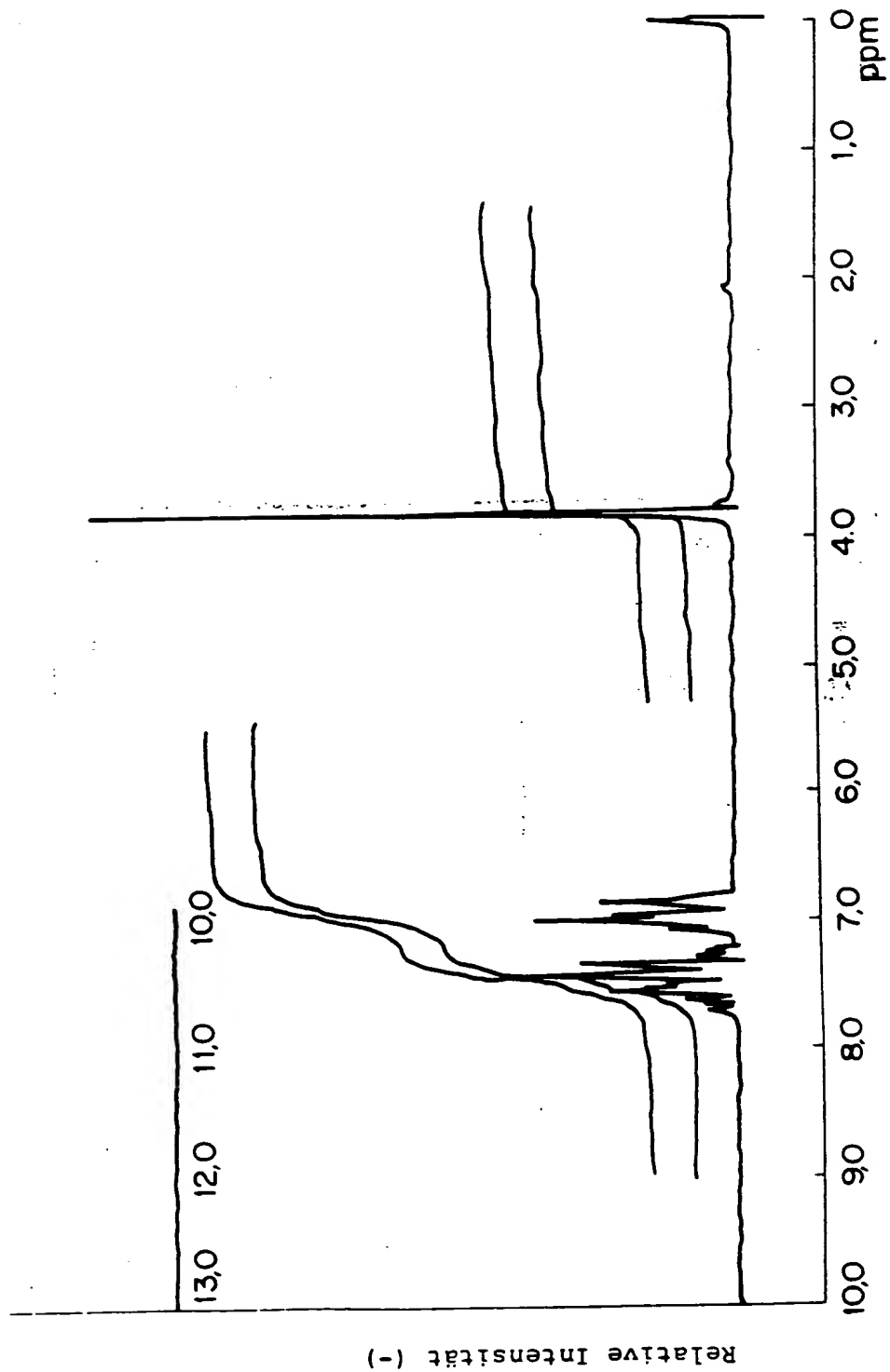
FIG. 2



3415033

16.

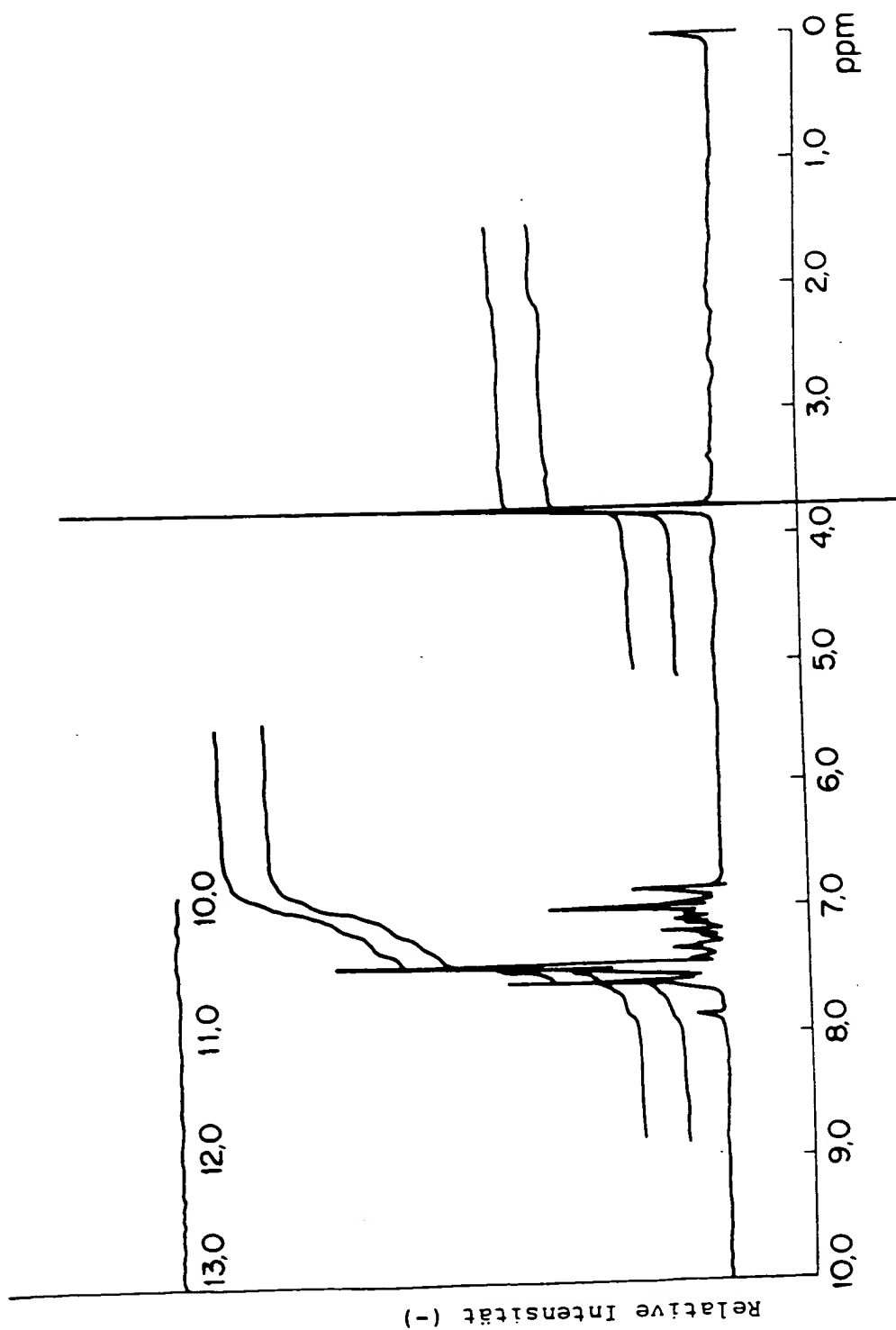
FIG. 3



3415033

17

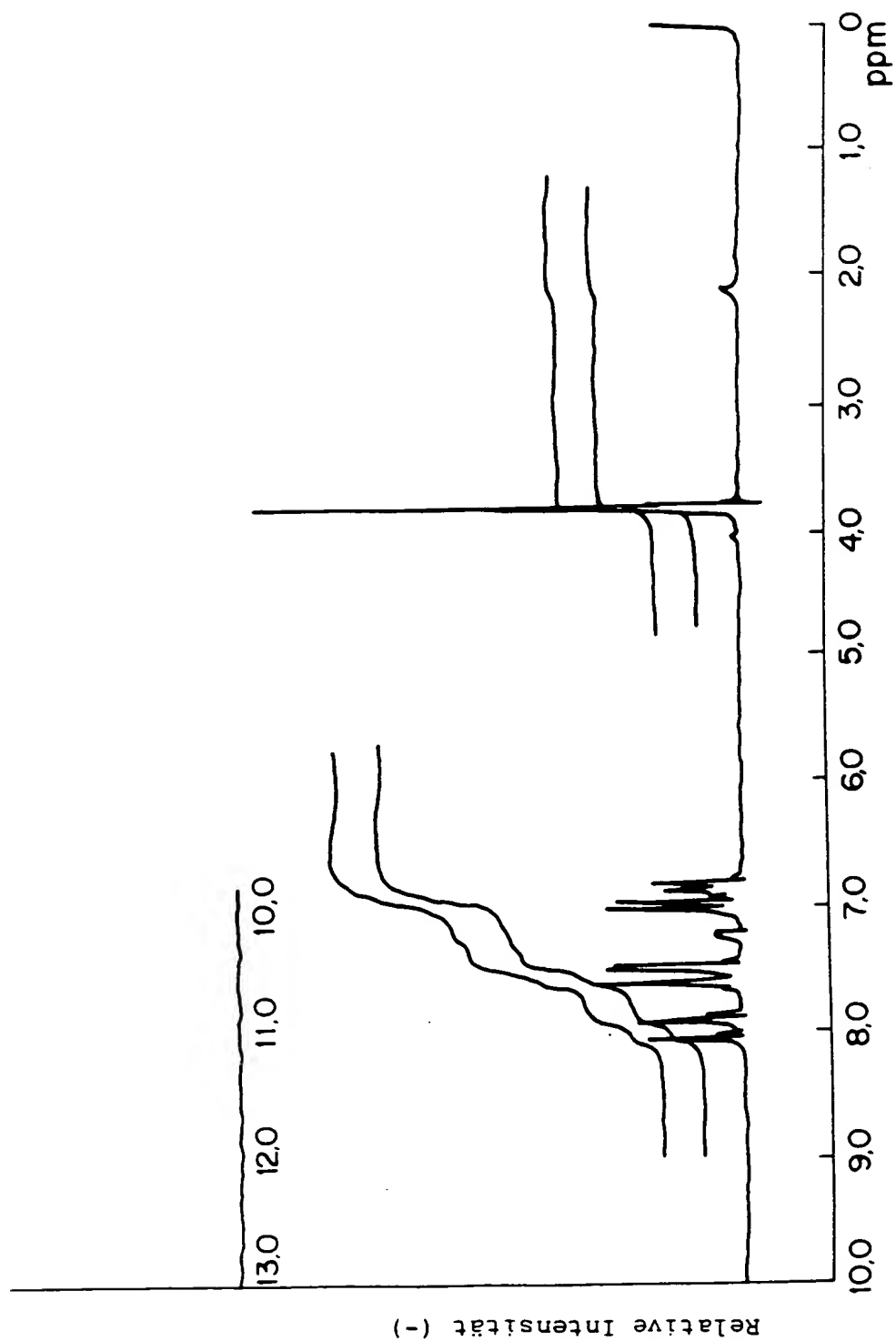
FIG. 4



3415033

- 18.

FIG. 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.